

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149525

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl. C03B 8/02
G02B 3/00
// C03B 20/00

(21)Application number : 05-319145 (71)Applicant : OLYMPUS OPTICAL CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1993 (72)Inventor : KINOSHITA HIROAKI

(54) PRODUCTION OF OPTICAL ELEMENT HAVING REFRACTIVE INDEX DISTRIBUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily produce a refractive index distributed optical element having high reproducibility and reliability of optical characteristics such as refractive index, refractive index difference and dispersion characteristics by accurately controlling the profile of a metal component distribution in a porous material.

CONSTITUTION: In the production of a refractive index distributed optical element, a porous material (gel) is intermittently contacted with a solution (distribution-imparting solution) containing at least one component selected from metal salt or metal alkoxide, acid, organic solvent and water. The term 'contact' means the contact of a part of the porous material with the above solution and the term 'intermittent' means the change of the contacting part by rotating the porous material in contact with the above solution and a process comprising the contact of the porous material with the solution and the separation of the material from the solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149525

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 8/02				
G 0 2 B 3/00		B 8106-2K		
// C 0 3 B 20/00				

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-319145

(22) 出願日 平成5年(1993)11月25日

(71) 出願人 000000376

オリンパス光学工業株式会社
東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

(72) 発明者 木下 博章

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ
ンパス光学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 奈良 武

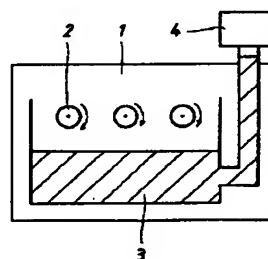
(54) 【発明の名称】 屈折率分布型光学素子の製造方法

(57) 【要約】

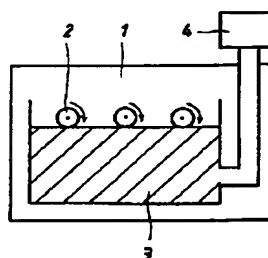
【目的】 多孔質体中の金属成分分布の形状を精密に制御し、屈折率、屈折率差、分散特性等の光学特性において再現性、信頼性の高い屈折率分布型光学素子を容易に製造する。

【構成】 屈折率分布型光学素子を製造するにあたり、多孔質体（ゲル2）を、金属塩または金属アルコキシド、酸、有機溶剤、水から選ばれた少なくとも一種の成分を含有する溶液（分布付与溶液3）に断続的に接触させる。ここで接触とは、多孔質体の一部が上記溶液に触れていることを意味する。また、断続的とは、多孔質体を上記溶液に接触させて回転させることにより接触部分を変化させることと、多孔質体を上記溶液に接触させる工程と接触させない工程を有することを意味する。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質体を、金属塩または金属アルコキシド、酸、有機溶剤、水から選ばれた少なくとも一種の成分を含有する溶液に断続的に接触させる工程を有することを特徴とする屈折率分布型光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内視鏡などの各種微小光学系に用いる屈折率分布型光学素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、微小光学系という新しい光学領域が盛んに研究され、多くの利用が検討されている。そして、微小光学系の領域で使用されるレンズは、特にマイクロレンズと呼ばれ、その必要性が高まっている。このようなマイクロレンズを作製するには、旧来より行われてきた研磨加工では加工できる大きさやコストに限度があるために、全く新しいレンズの製造方法が提案されている。その一つとして、ゾルゲル法によるマイクロレンズの製造方法の検討がなされている。ゾルゲル法は、低温プロセスで、ゾルの化学組成を調整することが可能ことから種々の光学特性を持った多成分系ガラスが合成できるため、多様な特性（屈折率、アッペ数、色など）を持ったマイクロレンズが得られると期待されている。

【0003】ゾルゲル法による屈折率分布型光学素子の製造方法の代表的な例としては、まず第1に、金属成分を金属アルコキシドとして導入し、酸などによって分布付与する方法（Elect. Lett. 22（1986）、p1108）、第2に、金属成分を水溶性金属塩として導入し、水溶液などで分布を付与する方法（J. of Non-cryst. Solids 85（1986）、p244）が知られている。

【0004】特公平5-27575号公報には、ゾルゲル法による屈折率分布型光学素子の製造方法として、シリコンのアルコキシドを主体とする溶液を加水分解して得られるゾルに、屈折率分布を付与するための水溶性金属塩を含む溶液を加えてゲル状多孔質体を得た後、径方向に金属成分の分布を付与し、これを焼成して目的の屈折率分布を有するガラス体を得る方法が開示されている。また、特開平4-260608号公報には、屈折率分布型光学素子の中心部と外周部との屈折率差を大きくする方法が開示されている。この方法では、シリコンアルコキシドと屈折率を高める成分の金属アルコキシドとを含むゾルから得たウェットゲルより金属成分を溶出する工程を複数回行い、1回目の濃度分布付与工程は、浸漬する溶液がゲル中心部まで達して、金属成分が溶解し、かつその溶解した成分がゲル外へ拡散し得る適当な時間を分布付与時間とする。一旦この金属濃度分布を固定した後、2回目以降の濃度分布付与工程は、ゲルの中心部の金属成分濃度を保持するように、浸漬する溶液が

ゲルの中心部にまでは到達しない時間をその拡散速度から概算し、新たな分布付与溶液に浸漬する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】現在、微小光学系において、高性能な光学素子の1つとして、光学素子を小型化し、通常の光学系と同様に、各種の収差を補正した光学素子が必要となっている。このような光学素子を作製する際には、光学素子の形状はもちろんのこと、小型化にともない屈折率分布の精密な制御が必要不可欠である。

10 例え、内視鏡には外径0.5～3mm程度のレンズが用いられる。ここで、特公平5-27525号公報に開示されている方法により、鉛成分に分布を付与した外径0.5mmのレンズを得ようとする、分布付与すべき時間はほぼ半径の2乗に比例するので、約30秒程度と非常に短い時間となる。

【0006】また、特開平4-260608号公報に開示されている方法は、特公平5-27525号公報に開示されている方法により作製した屈折率分布型光学素子の屈折率差を拡大することを目的としたものであり、分布付与速度を鑑みたものでないため、分布付与時間が短く、分布付与条件を一定にするのは困難であるという欠点は依然解決していなかった。このように、上記特公平5-27525号公報、特開平4-260608号公報記載の方法では、微小な屈折率分布型光学素子を作製する際には、多孔質体中のイオン種の拡散が速く、溶液の温度、溶液の濃度、分布付与時間等の製造条件の僅かなばらつきが、多孔質体中の金属種の組成の分布形状をばらつかせ、焼成された屈折率分布型光学素子の屈折率、屈折率差、分散特性等の光学特性において再現性、信頼性に劣るという欠点を有していた。

30 【0007】本発明は、かかる従来の問題点を鑑みてなされたもので、多孔質体中の金属成分分布の形状を精密に制御し、屈折率、屈折率差、分散特性等の光学特性において再現性、信頼性の高い屈折率分布型光学素子を容易に製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

40 【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、屈折率分布型光学素子を製造するにあたり、多孔質体を、金属塩または金属アルコキシド、酸、有機溶剤、水から選ばれた少なくとも一種の成分を含有する溶液に断続的に接触させる工程を設けることとした。なお、ここで接触とは、多孔質体の一部が上記溶液に触れていることを意味する。また、断続的とは、多孔質体を上記溶液に接触させて、回転させることにより接触部分を変化させることと、多孔質体を上記溶液に接触させる工程と接触させない工程を有することを意味する。

【0009】

50 【作用】以下に、従来の方法での欠点をその作用面から明らかにし、その後本発明について、前記欠点を解決

するための作用について説明する。分布付与を行う工程では、多孔質体であるゲルを分布付与を行う溶液に完全に浸漬して、分布付与溶液がゲル中心部まで達する時間まで液相を交換するので、分布付与する溶液に浸漬すべき時間、つまり分布付与時間が、屈折率分布型光学素子の金属種の分布形状、ひいては屈折率や屈折率差、分散特性などの光学特性を制御する重要なパラメータであることは言うまでもない。したがって、分布付与時間を制御し易い（実際の製造過程において、操作し易い）時間にすることができれば、屈折率分布型光学素子の金属種の分布形状を精密に制御することが可能となる。

【0010】しかし、従来の方法により屈折率分布型マイクロレンズを製造すると、分布を付与すべき金属成分の拡散が速すぎるため、分布付与する時間が実際に操作しにくいほど短い時間になってしまっていた。そこで、本発明は、見かけ上の分布付与時間を長くして、金属成分の拡散速度を遅くすることにより、金属種の濃度分布を精密に制御することを可能としたものである。以下に、本発明の詳細な作用を説明する。

【0011】第1回目に多孔質体を屈折率分布付与を行う溶液に接触させる時間を、接触させる溶液が多孔質体中心部まで達する時間より短くする。そして、一旦分布付与溶液への多孔質体の接触を中断し、適当な時間において再び分布付与溶液に接触させる。第1回目の分布付与溶液への接触により、表面から中心までは届かないある程度の位置まで液相が形成される。この液相が拡散することにより分布を付与することができるが、多孔質体を一旦引き上げることにより表面層から新たな分布付与溶液が供給されないため、多孔質体中に残っている液相のみの拡散となり、分布付与スピードが低下する。しばらく時間をおいた後、再び多孔質体を分布付与液に接触させることにより、再び表面層に液相が供給され、分布付与スピードが向上する。これらの工程を繰り返すことにより、見かけ上の分布付与時間を長くすることができるので、金属種の分布形状を精密に制御することが可能となる。

【0012】用いられる多孔質体としては、シリコンアルコキシド等を加水分解したゾルをゲル化して得られる、いわゆるゲルや、CVD法やVAD法により作製されるスト、分相法等により作製される多孔質ガラスを用い、金属塩および酸には、酢酸塩、乳酸塩、くえん酸塩、りんご酸塩、マレイン酸塩、しょう酸塩等の有機酸塩およびその酸や、塩酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩等の無機塩およびその酸を用いることができる。

【0013】分布付与溶液として使用する上記金属塩、金属アルコキシド、酸、有機溶剤、水から選ばれた少なくとも一種の成分を含む溶液を適宜変化することにより、多孔質体中の金属種の濃度分布形状を変化させる。例えば、多孔質体に予め分布付与をすべき金属成分を含

溶出させる溶液に接触させて多孔質体より金属成分を溶出させることにより、金属濃度分布が中心部から外周部に向かって減少する、いわゆる凸分布を多孔質体に付与することができる。一方、分布付与溶液に金属塩または金属アルコキシドを含有する溶液を含み、多孔質体に金属種を外部から導入することにより、金属濃度分布が中心部から外周部に向かって増加する、いわゆる凹分布を多孔質体に付与することができる。また、複数の金属に濃度分布を付与したい場合には、第1の金属種を多孔質体中に含有させ、第1の金属成分を溶解させる成分と第2の金属成分とを混合した分布付与溶液中に接触させることにより、第1の金属成分に凸分布を、第2の金属成分に凹分布を付与することができる。

【0014】分布付与時間は、分布付与すべき金属種の拡散速度を考慮して、大まかに分布付与溶液に接触させる時間を推測した後、溶液の組成や濃度、液温、接触時間、多孔質体の細孔径、多孔質体の直径、分布付与溶液に接触させる量、分布付与溶液に繰り返し接触させる時間間隔等のパラメータを適宜変化させることにより高精度に制御することが可能となる。

【0015】これらの操作により得られた多孔質体を分布固定、乾燥、焼成することにより、屈折率、屈折率差、分散特性等の光学特性において再現性、信頼性の高い屈折率分布型光学素子を容易に製造することができる。

【0016】また、本発明の効果は、用いる多孔質体の半径が小さい場合や、多孔質体中に含まれる金属種の拡散速度が大きな場合について特に有効である。半径が大きい場合でも、より細やかに分布制御を行うことができるという利点を持つ。また、多孔質体は、球状、楕円球状のように単純なロッド状以外の形状でも適用でき、さらに厚さが数ミリメートル以上の厚膜にも適用が可能である。

【0017】

【実施例1】テトラメトキシシラン5ml、テトラエトキシシラン5ml、トリエチルボレート2.1mlを混合し、これに1/100規定の塩酸4.2mlを加えて室温で1時間攪拌して部分加水分解を行った。この溶液に、1.25mol/lの酢酸水溶液17.9mlと酢酸2.6mlを混合した溶液を添加して10分間激しく攪拌し、5分間静置した後、内径5mmのテフロン製真円容器に分注し、30℃の恒温槽に3日間静置してゲル化熟成させた。得られた直径3mmのゲルを60℃のイソプロパノール：水=8：2（体積比、以下溶媒比は体積比とする）の混合溶媒を用いた0.61mol/l酢酸鉛溶液に接触させ、酢酸の除去及びゲルの熟成を行った。このゲルをイソプロパノール、イソプロパノール：アセトン=8：2、5：5、アセトンの順に各6時間ずつ接触させることにより、ゲル細孔中に酢酸鉛の微結晶を析出、固定させた。

【0018】得られた均質ゲルを図1に示すような実験装置中で分布付与を行った。グローブボックス1中を予めアルコール雰囲気にしておき、図1(a)のように5本のゲル2を30 r. p. m. で回転させながら、図1(b)のように酢酸カリウム0.305 mol/lおよび酢酸0.153 mol/lのエタノール溶液250 ml (分布付与溶液3)の液面をポンプ4でゲル2が完全に接触するまで上げて10分間接触させた後、一旦液面を下げ、30分間アルコール雰囲気中で回転させておき、再び同じ溶液3に10分間接触させて鉛成分に凸分布を、カリウム成分に凹分布を付与した。このゲルをそれぞれイソプロパノール、イソプロパノール：アセトン＝8：2、5：5、アセトンの順に各6時間ずつ接触させて分布を固定した。ゲルが回転することにより、接触する部分が断続的に浸漬される。又、溶液に接触する工程と接触しない工程と、さらに接触する工程を設け、断*

*断続的に接触する工程を設けている。これらのゲルを30℃で3日間乾燥した後、570℃まで昇温させて焼結することにより、すべてクラックフリーな直径1.1 mmの無色透明なガラス体を得た。

【0019】これらのガラス体の屈折率を測定したところ、図2のように中心部から外周部に向かって屈折率が単調減少している屈折率分布を持ち、変曲点の無い、表1に示したような光学特性を持っていた。5本のロッドごとの屈折率分布の差はほとんど無く、各ガラス体で同じ光学特性を持つ屈折率分布型光学素子を得ることができた。また、後日同じ条件で実験をした結果、再現性よく同じ光学特性を持つ屈折率分布型光学素子を得ることができた。

【0020】

【表1】

試料番号	中心の屈折率	中心と周辺 の屈折率差	中心の アッペ数	中心と周辺 のアッペ数の差
1	1.6638	0.0917	33.7	10.2
2	1.6638	0.0916	33.7	10.1
3	1.6637	0.0917	33.8	10.2
4	1.6638	0.0917	33.7	10.2
5	1.6639	0.0918	33.7	10.2

【0021】[比較例1] 実施例1と同様にしてゲルを作製し、ゲルをそれぞれ酢酸カリウム0.305 mol/lおよび酢酸0.153 mol/lのエタノール溶液25 mlに20分間接触させて鉛成分に凸分布を、カリウム成分に凹分布を付与した。このゲルをそれぞれイソプロパノール、イソプロパノール：アセトン＝8：2、5：5、アセトンの順に各6時間ずつ接触して分布を固定した後、焼成した。クラックフリーなガラス体は4本※

30※得られ、1本は割れた。クラックフリーなガラス体の屈折率を測定したところ、表2に示したように屈折率差や分散特性にロッドごとのばらつきがあり、各ガラス体で同じ光学特性を持つ屈折率分布型光学素子を得ることができなかった。

【0022】

【表2】

試料番号	中心の屈折率	中心と周辺 の屈折率差	中心の アッペ数	中心と周辺 のアッペ数の差
1	1.6620	0.0902	36.5	11.4
2	1.6634	0.0921	33.4	15.2
3	1.6658	0.0932	30.8	14.2
4	1.6638	0.0924	33.7	10.8

【0023】

【実施例2】 実施例1と同様にしてゲルを作製し、ゲル

50 を図3に示すような実験装置中で分布付与を行った。グローブボックス1中を予めアルコール雰囲気にしてお

き、5本のゲル2を回転させながら、酢酸カリウム0.5mol/lおよび酸0.2mol/lのエタノール溶液（分布付与溶液3）をポンプ4で引き上げて分布付与溶液噴出口5から10分間ゲルに噴射し、その後一旦噴射を止めてアルコール雰囲気中で20分間回転させた後、再び同じ溶液3を5分間ゲル2に噴射した。得られたゲルを分布固定、乾燥、焼結することにより、すべてクラックフリーな直径1.1mmの無色透明なガラス体を得ることができた。このガラス体の径方向の分布を測定したところ、各ガラス体で同じ光学特性を持つ屈折率分布型光学素子を得ることができた。

【0024】

【実施例3】シリコン、ジルコニウム、バリウム、ナトリウム原料にそれぞれ四塩化ケイ素 SiCl_4 、四塩化ジルコニウム、亜硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、酢酸ナトリウム NaOCCOH を使用した。四塩化ケイ素と四塩化ジルコニウムを火炎加水分解して、ジルコニアシリカの外径2mmのスートを5本作製した。得られたスートを亜硝酸バリウムとエタノールと水の混合溶液に接触させ、該スートに亜硝酸バリウムの微結晶を固定した。該スートを図4のような実験装置中で分布付与を行った。6はスート7を回転させるための駆動源（図示省略）に接続されたギアである。グローブボックス1中をあらかじめアルコール雰囲気にしておいた。図4（a）のように分布付与溶液3として酢酸ナトリウムをメタノールに溶解した溶液を調製しておき、5本のスート7を回転させながら、図4（b）のようにスート7の一部を液面に10分間接触させ、一旦引き上げた後、再び5分間接触してバリウム成分に凸分布を、ナトリウム成分に凹分布を付与した。その後、再びスートをエタノールを乳酸とを混合させた溶液に接触させ、硝酸バリウムと硝酸カリウムの微結晶を固定し、乾燥、焼成することにより径1.2mmの透明ガス体を得た。このガラス体の径方向の分布を測定したところ、各ガラス体で同じ光学特性を持つ屈折率分布型光学素子を得ることができた。

【0025】

【実施例4】テトラエトキシシラン20ml、エタノール9mlおよび2規定塩酸1.6mlを混合し、シリコンアルコキシドの部分加水分解を行った。次に、ジルコニウムテトライソプロポキシド4.5gをイソプロパノール10ml中に溶解させた溶液を加え、攪拌した。続いてこの溶液の中に、硝酸ナトリウム、水、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、アンモニア水の混合溶液を滴下してゾルを調製した。得られたゾルを内径4mmのテフロン製真円容器に分注し、30℃の恒温槽に3日間静置してゲル化熟成させた。

【0026】得られたゲルを図1と同じ実験装置中で分

布付与を行った。分布付与溶液には、エタノールを用い、15r.p.m.で回転させながら溶液に5分接触、引き上げて10分放置後、再び5分接触させ引き上げて10分放置した。これをイソプロパノールに浸漬して分布を固定した。このゲルを分布固定、乾燥、焼結を行うことにより、すべてクラックフリーな直径0.6mmの無色透明なガス体を得ることができた。このガラス体の径方向の分布を測定したところ、ジルコニア成分、ナトリウム成分共に同じ凸分布を持つガラス体を得た。各ガラス体の光学特性を測定したところ、同じ光学特性を持つ屈折率分布型光学素子を得ることができた。

【0027】【比較例2】実施例4と同じようにして作製したゲルを、エタノール液に10分間浸漬し、分布付与を行った。これをイソプロパノールに浸漬して分布を固定した。このゲルを分布固定、乾燥、焼結を行うことにより、すべてクラックフリーな直径0.8mmの無色透明なガラス体を得た。しかし、各ガス体の径方向の分布を測定したところ、ジルコニア成分は同じような凸分布を付与することができたが、ナトリウム成分は各ロットごとで分布形状が異なる凸分布になってしまい、同じ光学特性を持つ屈折率分布型光学素子を得ることができなかった。

【0028】

【発明の効果】以上のように、本発明の屈折率分布型光学素子の製造方法によれば、多孔質体中の金属分布の形状を精密に制御し、屈折率、屈折率差、分散特性等の光学特性において、再現性、信頼性の高い屈折率分布型光学素子を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で使用した実験装置を示す概略構成図である。

【図2】同実施例1で作製した屈折率分布型光学素子の径方向の屈折率分布を示す図である。

【図3】本発明の実施例2で使用した実験装置を示す概略構成図である。

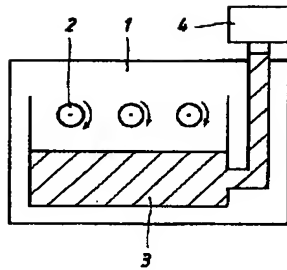
【図4】本発明の実施例3で使用した実験装置を示す概略構成図である。

【符号の説明】

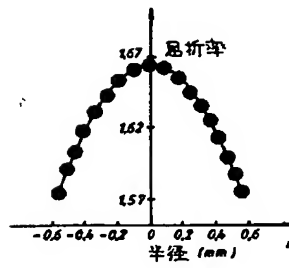
- 1 グローブボックス
- 2 ゲル
- 3 分布付与溶液
- 4 ポンプ
- 5 分布付与溶液噴出口
- 6 ギア
- 7 スート
- 8 電
- 9 モーター

【図 1】

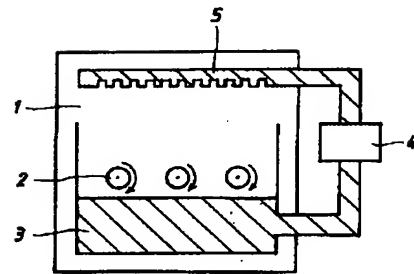
(a)



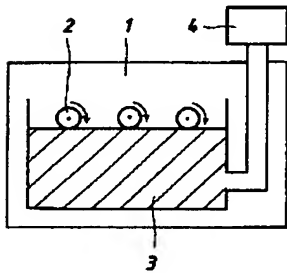
【図 2】



【図 3】

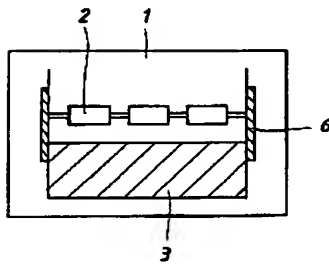


(b)



【図 4】

(a)



(b)

